

# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

- (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro
- OMP!



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 21. Dezember 2000 (21.12.2000)

**PCT** 

· (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 00/76979 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 213/81, 405/12, A01N 43/40

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/04870

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. Mai 2000 (29.05.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

199 26 174.1 199 58 166.5 9. Juni 1999 (09.06.1999) DI 2. Dezember 1999 (02.12.1999) DI

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (mur für US): BACKHAUS, Dirk [DE/DE]; Friesenwall 130, D-50672 Köln (DE). JORDAN, Stephan [DE/DE]; Morgengraben 14, D-51061 Köln (DE). BOIE, Christiane [DE/DE]; Landrat-Trimborn-Strasse 47, D-42799 Leichlingen (DE). SCHNEIDER, Udo [DE/DE]; Heymannstrasse 38, D-51373 Leverkusen (DE). GAYER, Herhert [AT/DE]; Sandstrasse 66, D-40789 Monheim (DE). VAUPEL, Martin [DE/DE]; Im Dorffeld 30, D-42799 Leichlingen (DE). MAULER-MACHNIK, Astrid [DE/DE]; Neuenkamper Weg 46a, D-42799 Leichlingen (DE). WACHENDORFF-NEUMANN, Ulrike [DE/DE]; Oberer Markenweg 85, D-56566 Neuwied (DE). KUCK, Karl-Heinz

[DE/DE]; Pastor-Löh-Strasse 30 A, D-40764 Langenfeld (DF)

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

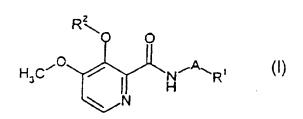
#### Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: PYRIDINE CARBOXAMIDES AND THEIR USE AS PLANT PROTECTION AGENTS
- (54) Bezeichnung: PYRIDINCARBOXAMIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS PFLANZENSCHUTZMITTEL





- (57) Abstract: The invention relates to novel pyridine carboxamides of general formula (I), to a number of methods for the production thereof and to their use for controlling harmful organisms.
- (57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Pyridincarboxamide der allgemeinen Fomel (I), mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Organismen.

## PYRIDINCARBOXAMIDE UND IHRE VERWENDUNG ALS PFLANZENSCHUTZMITTEL

Die Erfindung betrifft neue Pyridincarbamide, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Organismen.

Bestimmte Pyridincarbamide, sowie deren fungizide Wirkung sind bereits bekannt geworden (vergleiche z.B. Tetrahedron (1998), 54(42), 12745-12774, Tetrahedron Lett. (1998), 39(24), 4363-4366, WO 99/40081 oder WO 99/11127). Die Wirkung dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden die neuen Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) gefunden,

15

20

10

5

in welcher

- A für eine Einfachbindung, für substituiertes oder unsubstituiertes, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Alkylen steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringgliedern steht und
- 25 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht.

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, auch in Verknüpfung mit Heteroatomen,

wie in Alkoxy, Alkylthio oder Alkylamino, jeweils geradkettig oder verzweigt. Ist eine Alkyl- oder Alkandiylkette durch mehr als ein Heteroatom unterbrochen, können diese gleich oder verschieden sein. Ist eine Alkyl- oder Alkandiylkette durch mehr als ein Sauerstoffatom unterbrochen, stehen zwei Sauerstoffatome nicht direkt benachbart. Bevorzugt sind, wenn nichts anderes angegeben, Kohlenwasserstoffketten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Halogen steht im Allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

10

5

Aryl steht für aromatische, mono oder polycyclische Kohlenwasserstoffringe, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Anthranyl, Phenanthryl, vorzugsweise für Phenyl oder Naphthyl, insbesondere für Phenyl.

15

20

Heterocyclyl steht für gesättigte oder ungesättigte, sowie aromatische, ringförmige Verbindungen mit bis zu acht Ringgliedern, in denen mindestens ein Ringglied ein Heteroatom, d. h. ein von Kohlenstoff verschiedenes Atom, ist. Enthält der Ring mehrere Heteroatome, können diese gleich oder verschieden sein. Heteroatome sind bevorzugt Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Enthält der Ring mehrere Sauerstoffatome, stehen diese nicht benachbart. Gegebenenfalls bilden die ringförmigen Verbindungen mit weiteren carbocyclischen oder heterocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen gemeinsam ein polycyclisches Ringsystem. Bevorzugt sind mono- oder bicyclische Ringsysteme, insbesondere mono- oder bicyclische, aromatische Ringsysteme.

25

Cycloalkyl steht für gesättigte, carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

Cycloalkenyl steht für carbocyclische, ringförmige Verbindungen, die mindestens eine Doppelbindung enthalten und gegebenenfalls mit weiteren carbocyclischen, ankondensierten oder überbrückten Ringen ein polycyclisches Ringsystem bilden.

Halogenalkyl steht für teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl. Bei mehrfach halogeniertem Halogenalkyl können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Bevorzugte Halogenatome sind Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor. Trägt das Halogenalkyl noch weitere Substituenten, reduziert sich die maximal mögliche Zahl der Halogenatome auf die verschiedenen freien Valenzen.

10

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) erhält, wenn man

a) 4-Methoxy-3-hydroxy-pyridin-2-carbonsäure der Formel (II),

15

mit einem Amin der Formel (III),

 $H_2N-A-R^1$  (III)

20

in welcher

A und R<sup>1</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt, oder wenn man

b) Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) mit R<sup>2</sup> in seiner Bedeutung als Wasserstoff mit aktivierten Säurederivaten der Formel (IV),

$$R^3$$
  $X$  (IV)

in welcher

5

- R<sup>3</sup> für Alkyl oder Alkoxy steht, und
- X für Halogen oder –O-CO-R<sup>3</sup> steht, wobei R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt.

- Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) eine sehr starke Wirkung gegen Schadorganismen zeigen. Außerdem sind die neuen Verbindungen der Formel (I) wichtige Zwischenprodukte, insbesondere für Schädlingsbekämpfungsmittel.
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen liegen gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B.
  E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren vor. Es werden sowohl die
  E- als auch die Z-Isomeren, wie auch die threo- und erythro-, sowie die optischen
  Isomeren sowie beliebige Mischungen dieser Isomeren beansprucht.
- 25 Bevorzugt sind die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher
  - A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes, gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxycarbonyl substituiertes Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

5

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Acylamino, N-Acyl-N-alkylamino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

10

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

15

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylthio, Arylamino, Arylalkylamino, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, Aryloxyalkyl, Arylthioalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylthio, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkylthio und

25

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher

30

Α

für eine Einfachbindung oder für jeweils gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen 1,1-, 1,2-, 1,3- oder 2,2-Propylen, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-Butylen oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propylen) steht, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,2-, 2,3- oder 2,4-Pentylen oder für - $CH(C_2H_5)$ - $CH_2$ -O- steht,

5

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cycloctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Tetralinyl, Decalinyl, Cyclododecatrienyl, Indanyl, Norbornyl oder Adamantyl;

10

15

20

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl, 1,3-Benzodioxolyl, Naphthyl, Furyl, Benzofuranyl, Pyrrolyl, Indolyl, Thienyl, Benzothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Oxiranyl, Oxetanyl, Tetrahydrofuryl, Perhydropyranyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl,

25

Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Pro-

pylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

5

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

10

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

15

20

und/oder jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Carboxy, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

25

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

substituiertes Phenyl, Phenoxy, Butyl, Dichlor, Trifluorpropyl, Propyl, Phenylalkyl, Phenylthio, Phenoxyalkyl, Phenylthioalkyl, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, soder t-Butoxycarbonyl steht.

Eine besonders bevorzugte Gruppe sind die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher

15

5

- A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen oder 2,2-Propylen steht,
- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach substituiertes Phenoxyphenyl,
  20 Phenylthiophenyl, Phenylaminophenyl oder Phenyl (N-methyl)aminophenyl
  steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl,
Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino,

- 11 -

n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

5

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy und

10

- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl steht.
- Eine besonders bevorzugte Gruppe sind weiterhin die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher
  - A für eine Einfachbindung oder für Mcthylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Butylen, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- oder
    -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>O- steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Tetralinyl, Decalinyl, Cyclododecatrienyl, Indanyl, Norbornyl oder Adamantyl,

oder für 1,3-Benzodioxolyl,

20

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

5

.

15

10

20

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Methoximinoethyl,

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Acetyl steht.

Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher

5

25

- A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen oder 2,2-Propylen steht,
- R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach substituiertes Phenoxyphenyl, Phenylthiophenyl, Phenylaminophenyl oder Phenyl (N-methyl)aminophenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:
- Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl,
  Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfonyl,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl steht.
- 20 Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind weiterhin die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher
  - A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Butylen, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- oder -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>O- steht,
    - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

oder für 1,3-Benzodioxolyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

15

5

10

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Acetyl steht.

Die am meisten bevorzugte Gruppe sind die neuen Verbindungen der Formel (I), in welcher

20

30

- A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen oder 1,2-Ethylen steht,
- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenoxyphenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trifluorethoxy,

WO 00/76979 PCT/EP00/04870

- 15 -

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl steht.

Unter den in den voranstehenden Vorzugsbereichen genannten Verbindungen sind Verbindungen, in denen

A für Einfachbindung steht, besonders hervorgehoben.

5

20

30

Unter den in den voranstehenden Vorzugsbereichen genannten Verbindungen sind Verbindungen, in denen

- R<sup>1</sup> für unsubstituiertes oder substituiertes Phenoxyphenyl steht, besonders hervorgehoben.
- Unter den in den voranstehenden Vorzugsbereichen genannten Verbindungen sind Verbindungen, in denen
  - R<sup>1</sup>— für unsubstituiertes oder einfach bis dreifach am Phenoxyring substituiertes 3-Phenoxyphenyl oder 4-Phenoxyphenyl steht, besonders bevorzugt hervorgehoben.

Unter den in den voranstehenden Vorzugsbereichen genannten Verbindungen sind Verbindungen, in denen

25 R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl steht, besonders hervorgehoben.

Unter den in den voranstehenden Vorzugsbereichen genannten Verbindungen sind Verbindungen, in denen

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Acetyl steht, besonders bevorzugt hervorgehoben.

5

10 : -

Die in den jeweiligen Kombinationen bzw. bevorzugten Kombinationen von Resten im Einzelnen für diese Reste angegebenen Restedefinition werden unabhängig von der jeweilig angegebenen Kombination der Reste, beliebig auch durch Restedefinition anderer Vorzugsbereiche, ersetzt.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

Als Beispiele für oben beschriebenen Verbindungen der Formel (I) seien folgende Verbindungen genannt:

A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
-	4-Phenoxyphenyl	Н
-	3-Phenoxyphenyl	Н
-CH <sub>2</sub> -	4-Phenoxyphenyl	Н
-CH <sub>2</sub> -	3-Phenoxyphenyl	Н
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	4-Phenoxyphenyl	Н
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3-Phenoxyphenyl	Н
-CH(CH <sub>3</sub> )-	4-Phenoxyphenyl	H
-CH(CH <sub>3</sub> )-	3-Phenoxyphenyl	Н
-	4-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-	3-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	4-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	3-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	4-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	3-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-	4-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>
-CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-	3-Phenoxyphenyl	-CO-CH <sub>3</sub>

WO 00/76979

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) als Ausgangsstoff benötigte 4-Methoxy-3-hydroxy-pyridin-2-carbonsäure der Formel (II) ist bekannt und kann nach bekannten Methoden hergestellt werden (vergleiche z. B. Tetrahedron (1998), 54(42), 12745-12774 oder Tetrahedron Lett. (1998), 39(24), 4363-4366).

5

10

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben A und R<sup>1</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als insbesondere bevorzugt für A und R<sup>1</sup> angegeben wurden.

Die Amine der Formel (III) sind bekannte Reagentien in der organischen Chemie.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) als Ausgangsstoffe benötigten Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) mit R<sup>2</sup> in seiner Bedeutung als Wasserstoff sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach Verfahren a) hergestellt werden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten aktivierten Säurederivate sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht R<sup>3</sup> vorzugsweise für Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für Methyl, Propyl, noder i-Butyl, n-, i-, s- oder t-Pentanyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy. Besonders bevorzugt steht R<sup>3</sup> für Methyl. X steht für Halogen, vorzugsweise für Chlor oder für -O-CO-R<sup>3</sup>.

Die aktivierten Säurederivate der Formel (IV) sind bekannte Reagentien in der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren a) und b) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören beispielhaft und vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.

15

20

10

5

Das erfindungsgemäße Verfahren a) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittel durchgeführt. Als solche kommen beispielhaft und vorzugsweise Säurehalogenidbildner wie beispielsweise Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie beispielsweise Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie beispielsweise N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie beispielsweise Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrochinolin (EEDQ) oder Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff, infrage.

30

25

Die erfindungsgemäßen Verfahren a) und b) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören beispielhaft und vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoho-

5

late, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -20°C bis 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.
- Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol 4-Methoxy-3-hydroxy-pyridin-2-carbonsäure der Formel (II) im Allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol Amin der Formel (III) ein.
- Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) mit R<sup>2</sup> in seiner Bedeutung als Wasserstoff im Allgemeinen 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1 bis 5 Mol aktiviertes Säurederivat der Formel (IV) ein.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im Allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - zu arbeiten.

- Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.
  - Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes,
- Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.
  - Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.
- Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

  Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise Xanthomonas campestris pv. oryzae;

  Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise Pseudomonas syringae pv. lachrymans;

  Erwinia-Arten, wie beispielsweise Erwinia amylovora;
- Pythium-Arten, wie beispielsweise Pythium ultimum;
   Phytophthora-Arten, wie beispielsweise Phytophthora infestans;
   Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise Pseudoperonospora humuli oder
   Pseudoperonospora cubensis;
   Plasmopara-Arten, wie beispielsweise Plasmopara viticola;
- Bremia-Arten, wie beispielsweise Bremia lactucae;
  Peronospora-Arten, wie beispielsweise Peronospora pisi oder P. brassicae;
  Erysiphe-Arten, wie beispielsweise Erysiphe graminis;
  Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise Sphaerotheca fuliginea;
  Podosphaera-Arten, wie beispielsweise Podosphaera leucotricha;
- Venturia-Arten, wie beispielsweise Venturia inaequalis;

  Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise Pyrenophora teres oder P. graminea

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise Cochliobolus sativus

(Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise Uromyces appendiculatus;

5 Puccinia-Arten, wie beispielsweise Puccinia recondita;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise Sclerotinia sclerotiorum;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise Tilletia caries;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise Ustilago nuda oder Ustilago avenae;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise Pellicularia sasakii;

10 Pyricularia-Arten, wie beispielsweise Pyricularia oryzae;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise Fusarium culmorum;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise Botrytis cinerea;

Septoria-Arten, wie beispielsweise Septoria nodorum;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise Leptosphaeria nodorum;

15 Cercospora-Arten, wie beispielsweise Cercospora canescens;

25

Alternaria-Arten, wie beispielsweise Alternaria brassicae;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise Pseudocercosporella herpotrichoides.

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen
Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis- oder Sphaerotheca-Arten, einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzen-

25

wachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

- 5 Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotech-10. nologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei bei-15 spielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden

5

10

15

sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

- 20 Alternaria, wie Alternaria tenuis,
  Aspergillus, wie Aspergillus niger,
  Chaetomium, wie Chaetomium globosum,
  Coniophora, wie Coniophora puetana,
  Lentinus, wie Lentinus tigrinus,
  25 Penicillium, wie Penicillium glaucum.
- Penicillium, wie Penicillium glaucum,
  Polyporus, wie Polyporus versicolor,
  Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,
  Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,
  Trichoderma, wie Trichoderma viride,
- Escherichia, wie Escherichia coli,Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

WO 00/76979

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

5

10

15

20

25

30

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

- 24 -

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphastische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Birns, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Mais5

.10

15

20

25

kolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexformige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

## Fungizide:

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

10

Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl,
Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,
Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Pelyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propanocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB), Quinoxyfen,

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

25

20

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

30

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

5 Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

- α-(1,1-Dimethylethyl)-β-(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 10  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
  - $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
  - (5RS;6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
  - (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
- 15 {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
  - 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
  - 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
  - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
- 20 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
  - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
  - 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
  - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
  - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
- 25 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
  - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
  - 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
  - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
  - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
- 30 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
  - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol.

- N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
- N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
- N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid.
- N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
- 5 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
  - N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
  - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
  - O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,
  - S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
- spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

#### Bakterizide:

20

25

30

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclostalam,

15 Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

#### Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanyearb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin,

Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon,
Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton,
Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

10

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

20

15

Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kempolyederviren

25 Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,

30

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

## Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

10 Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

15

20

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate. Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

25 YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyl-iden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

- 1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl] tetrahydro-3, 5-dimethyl-N-nitro-1, 3, 5-triazin-2(1H)-imin
- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 5 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
  - 3-Methylphenyl-propylcarbamat
  - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
  - 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-
- 10 3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
  - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon Bacillus thuringiensis strain EG-2348
- Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

  Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
  - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
- Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
  - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
  - N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
- N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
  N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
  O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
  - Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
- 30 Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie Candida albicans, Candida glabrata) wie Epidermophyton floccosum, Aspergillus-Spezies wie Aspergillus niger und Aspergillus fumigatus, Trichophyton-Spezies wie Trichophyton mentagrophytes, Microsporon-Spezies wie Microsporon canis und audouinii. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.

10

15

5

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.

20

25

Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im Allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

30

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

### Herstellungsbeispiele:

### Beispiel 1

10

15

20

N-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl]-3-hydroxy-4-methoxy-2-pyridincarboxamid Verfahren a)

422 mg (2,5 mMol) 2-Hydroxy-3-methoxy-pyridin-2-carbonsäure werden bei Raumtemperatur in 15 ml Dimethylformamid gelöst. Es werden nacheinander bei Raumtemperatur 405 mg (3 mMol) 1-Hydroxy-1H-benzotriazol, 603 mg (3 mMol) 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-anilin, 573 mg (3 mMol) (N'-(3-Dimethylaminopropyl)-N-ethylcarbodiimid-Hydrochlorid) und 1,26 g (12,5 mMol) N-Methylmorpholin zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Dimethylformamid im Vakuum entfernt und der Rückstand in 100 ml 1N Salzsäure und 200 ml Essigsäureethylester aufgenommen. Nach Trennen der Phasen wird die wässrige Phase noch zweimal mit Essigester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester (3:1) an Kieselgel chromatografiert. Es werden 540 mg (53 % theoretische Ausbeute) N-[4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl]-3-hydroxy-4-methoxy-2-pyridincarboxamid erhalten.

MS (MS-ESI): 405.1 (M+H+)

NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.01 (s, 3H), 6.94 (d, J=5.2 Hz, 1H), 8.07 (d, J=5.2 Hz, 1H), 10.10 (s, 1H), 12.21 (s, 1H) ppm.

Bsp.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	logP*
3	-	4-Phenylthiophenyl	Н	3,23
4	-	4-Trifluormethoxyphenyl	H	2,49
5	-	3-Trifluormethylphenyl	Н	2,34
6	-	3-Brom-5-trifluormethylphenyl	Н	3,14
7	-	3,5-bis-Trifluormethylcyclohexyl	H	2,78
8	-	3,3,5-Trimethylcyclohexyl	Н	3,41
9	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	3-Trifluormethylphenyl	Н	3,37
10	-CH(CH <sub>3</sub> )-	4-Methoxyphenyl	Н	1,75
11	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-	4-Chlorphenyl	Н	2,6
12	-CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3-Trifluormethylphenyl	Н	3,63
13	-CH(CH <sub>3</sub> )-	4-Phenoxyphenyl	Н	3,09
14	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	3,4-Dimethoxyphenyl	Н	**
15	-CH <sub>2</sub> -	3,4-Dichlorphenyl	Н	**
16	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )-	Phenyl	Н	**
17	-CH <sub>2</sub> -	***************************************	<b>H</b>	**
18	-	4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl	CO-i- Butyl	5,3
19	-CH(CH <sub>3</sub> )-	(4-Phenoxy)phenyl	CO-i- Propyl	3,87
20	-	4-(3-t-Butylphenoxy)phenyl	Н	4,4
21	<del>-</del>	4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl	Pivaloyl	5,4
22	-	4-(3-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Н	3,56
23	-CH(CH <sub>3</sub> )-	(4-Phenoxy)phenyl	COCH <sub>3</sub>	3,22
24	-	4-(2,4-Dichlorphenoxy)phenyl	CO-i- Propyl	4,98
25	-	4-(2,6-bis-i-Propylphenoxy)phenyl	Н	5,14
26	-	4-(3-Trifluormethylphenoxy)phenyl	COCH <sub>3</sub>	3,96
27	-	4-(3-Chlorphenoxy)phenyl	Н	3,43

Bsp.	A	R1	R <sup>2</sup>	logP*
28	-	4-(3-Chlor-4-Cyanophen-	H	2,82
		oxy)phenyl		
29	-	4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Н	3,74
30	_	4-(3-Trifluormethoxy-	Н	3,76
		phenoxy)phenyl	-	
31	-	4-(4-Chlorphenoxy)phenyl	Н	3,41
32	-	4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Н	3,59
33	-	3-Chlor-4-(4-chlorphenoxy)phenyl	Н	3,79
34	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	2,4-Dichlorphenyl	Н	3,16
35	-	3-(3-Trifluormethylphenoxy)phenyl	Н	3,68
36	-	3-(Phenylthio)-phenyl	Н	3,24
37	-	3-(3-Methylphenylthio)phenyl	Н	3,24
38	-	3-(3-Methoxyphenylthio)phenyl	Н	3,72
39	-	3-(Phenyl-N-methylamino)phenyl	Н	3,17
40	-	3-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-	Н	3,76
	· · · ·	amino)phenyl		
41	-	3-(4-Trifluormethylphenyl)-N-	H	3,88
		methylaminophenyl		
42	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-O-	4-t-Butylphenyl	Н	
43	-CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	Phenyl	Н	1,7
44	-	3-(3-Trifluormethylphenyl)-N-	-	3,86
		methylaminophenyl		
45	-CH(CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -O-	Phenyl	Н	1,93
	CH <sub>2</sub> -			
46	-CH(CH <sub>2</sub> OH)-CO-O-	Phenyl	Н	1,4
	CH <sub>2</sub> -			
47	-	3-(Phenylthio)-phenyl	COCH <sub>3</sub>	3,73
48	-	3-(3-Methylphenylthio)-phenyl	COCH <sub>3</sub>	3,72

Bsp.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	logP*
49	-	(3-Trifluormethyl)-5-phenoxy-	H	3,84
		phenyl		
50	-	3-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-	COCH <sub>3</sub>	4,06
		amino)phenyl		
51	-	3-(Phenyl)-(N-methylamino)phenyl	COCH <sub>3</sub>	3,56
52	-	4-(4-Trifluormethylphenoxy)phenyl	COCH <sub>3</sub>	

# bedeutet die Anknüpfungsstelle

- \*) Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.
- 5 A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1 % wässrige Phosphorsäure)
  - \*\*) <sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO, 400 MHz):

Beispiel 14:  $\delta = 2.80$  (t, 2H, J = 7.3Hz), 3.53 (q, 2H, J = 6.9 Hz), 3.71 (s, 6H), 3.91 (s, 3H), 6.74 (dd, 1H, J = 7.5 und J = 1.5 Hz), 6.83 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 6.86 (d, 1H, J = 8.1 Hz), 7.23 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 8.05 (d, 1H, J = 5.5 Hz), 9.14 (t, 1H, J = 5.9 Hz) ppm.

5

Beispiel 15:  $\delta = 3.91$  (s, 3H), 4.49 (d, 2H, J = 6.5 Hz), 7.24 (d, 1H, J = 5.5 Hz), 7.34 (dd, 1H, J = 8.0 und 2.0 Hz), 7.60 (m, 2H), 8.07 (d, 1H, J = 5.5 Hz), 9.83 (t, 1H, J = 5.9 Hz) ppm.

10

Beispiel 16:  $\delta = 2.33$  (m, 2H), 3.24 (m, 2H), 3.90 (s, 3H), 4.01 (t, 1H, J = 7.8 Hz), 7.16 (tt, 2H, J = 7.0 und 1.4 Hz), 7.21 (d, 1H, J = 5.5 Hz), 7.24-7.35 (m, 8H), 8.03 (d, 1H, J = 5.0Hz), 9.23 (t, 1H, J = 5.9 Hz) ppm.

Beispiel 17:  $\delta = 3.88$  (s, 3H), 4.38 (d, 2H, J = 6.6 Hz), 5.98 (s, 2H), 6.79 -6.87 (m, 2H), 6.93 (d, 1H, J = 1.5 Hz), 7.19 (d, 1H, J = 5.5 Hz), 8.02 (d, 1H, J = 5.0 Hz), 9.68 (m, 1H) ppm.

#### Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

Lösungsmittel:

24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

10 Emulgator

1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

20

25

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis einerea bewachsene Agarstücken aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen der in Beispiel (1) aufgeführte erfindungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von 91 % oder mehr.

- 42 -

#### Beispiel B

Sphaerotheca-Test (Gurke) / protektiv

5 Lösungsmittel:

49 Gewichtsteile

N, N - Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil

Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Gurkenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Sphaerotheca fuliginea inokuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 70 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 23°C aufgestellt.

7-Tuge nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

Bei diesem Test zeigen der in Beispiele (1) aufgeführte erfindungsgemäße Stoff bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

10

15

#### <u>Patentansprüche</u>

### 1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$H_3C$$
  $N$   $N$   $A$   $R^1$   $(I)$ 

in welcher

5

10

15

20

- A für eine Einfachbindung, für substituiertes oder unsubstituiertes, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Alkylen steht,
- R<sup>1</sup> für jeweils substituiertes oder unsubstituiertes Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Aryl oder Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringgliedern steht und
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl steht.
- Verbindungen der Formel (I), gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
  - A für eine Einfachbindung oder für gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes, gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxyalkyl oder Alkoxycarbonyl substituiertes, Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, Cyano, Carboxy, Phenyl (welches gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy substituiert ist), C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkenyl mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen;

für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Aryl mit 3 bis 12 Ringgliedern oder für Heterocyclyl mit 3 bis 8 Ringgliedern steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Halogen, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Aikoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Acylamino, N-Acyl-N-alkylamino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

5

<sup>4</sup> 10

15

20

25

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

10

5

sowie jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch

15

Halogen, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

25

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

30

jeweil's geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Acylamino, N-Acyl-N-alkylamino, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;

10

5

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen oder Dioxyalkylen mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

15

Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen;

20

substituiertes Aryl, Aryloxy, Arylamino, Arylalkylamino, Arylthio, Arylalkyl, Arylalkyloxy, Arylalkylthio, Aryloxyalkyl, Arylthioalkyl, Heterocyclyl, Heterocyclyloxy, Heterocyclylalkyl, Heterocyclylalkyloxy oder Heterocyclylalkylthio und

\_\_\_

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Alkylcarbonyl oder Alkoxycarbonyl mit jeweils 1 bis
 6 Kohlenstoffatomen steht.

25

 Verbindungen der Formel (I), gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

30

A für eine Einfachbindung oder für jeweils gegebenenfalls durch Phenyl, Hydroxymethyl, Hydroxyethyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen 1,1-, 1,2-, 1,3-

oder 2,2-Propylen, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,2-, 2,3-Butylen oder 1,1-, 1,2- oder 1,3-(2-Methyl-propylen) steht, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,2-, 2,3- oder 2,4-Pentylen oder für -CH( $C_2H_5$ )-CH<sub>2</sub>-O- steht,

5 R<sup>1</sup>

für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Tetralinyl, Decalinyl, Cyclododecatrienyl, Indanyl, Norbornyl oder Adamantyl;

10

15

20

25

30

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl, 1,3-Benzodioxolyl, Naphthyl, Furyl, Benzofuranyl, Pyrrolyl, Indolyl, Thienyl, Benzothienyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Isothiazolyl, Oxadiazolyl, Thiadiazolyl, Pyridyl, Chinolyl, Pyrimidyl, Pyridazinyl, Pyrazinyl, Oxiranyl, Oxetanyl, Tetrahydrofuryl, Perhydropyranyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder

i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, oder Ethoximinoethyl,

5

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

10

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

15

und/oder jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Carboxy, Formyl, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethyl, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethyl-

iminomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

thio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetyl-

amino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Methoximinomethyl, Ethox-

20

25

\_\_\_

jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

5

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

10

substituiertes Phenyl, Phenoxy, Butyl, Dichlor, Trifluorpropyl, Propyl, Phenylalkyl, Phenylthio, Phenoxyalkyl, Phenylthioalkyl, Phenylalkyloxy oder Phenylalkylthio, mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylketten und

15

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl steht.

20

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,\* dass

A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen oder 2,2-Propylen steht,

25

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach substituiertes Phenoxyphenyl, Phenylthiophenyl, Phenylaminophenyl oder Phenyl(N-methyl)aminophenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

30

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio,

n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, n-, i-, s- oder t-Butoxycarbonyl steht.

- Verbindungen der Formel (I), gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Butylen, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- oder -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>O- steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl

5

10

15

20

substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Tetralinyl, Decalinyl, Cyclododecatrienyl, Indanyl, Norbornyl oder Adamantyl;

5

oder für 1,3-Benzodioxolyl;

10

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

15

20

25

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluoretnoxy, Difluor-Trifluormethoxy, Difluorchiormethoxy, methylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, Acetylamino, Formylamino, N-Formyl-N-methylamino, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl oder Ethoximinoethyl,

jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Trifluormethyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Trimethylen (Propan-1,3-

diyl), Tetramethylen (Butan-1,4-diyl), Methylendioxy oder Ethylendioxy,

Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl und

5

- R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Acetyl steht.
- 6. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

10

A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen oder 2,2-Propylen steht,

15

R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach substituiertes Phenoxyphenyl, Phenylthiophenyl, Phenylaminophenyl, oder Phenyl-(N-methyl)aminophenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

20

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Hydroxy, Amino, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

25

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl steht.

- 7. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
  - A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen, 1,2-Ethylen, 1,1-Propylen, 2,2-Propylen, 1,3-Butylen, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)- oder -CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-CH<sub>2</sub>O- steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis sechsfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Carboxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propyl, Methoxy-carbonyl oder Ethoxy-carbonyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl;

oder für 1,3-Benzodioxolyl;

oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenyl steht, wobei die möglichen Substituenten vorzugsweise aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethenyloxy, Propenyloxy, Butenyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluormethyl, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl, und

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder Acetyl steht.

5

10

15

20

5

10

15

- 8. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- A für eine Einfachbindung oder für Methylen, 1,1-Ethylen oder 1,2-Ethylen steht,
  - R<sup>1</sup> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach substituiertes Phenoxyphenyl steht, wobei die möglichen Substituenten aus der nachstehenden Aufzählung ausgewählt sind:

Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy,

- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Acetyl, Propanoyl, n- oder i-Butanoyl, n-, i-, s- oder t-Pentanoyl steht.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), wie in Anspruch 20 1 definiert, dadurch gekennzeichnet, das man
  - a) 4-Methoxy-3-hydroxy-pyridin-2-carbonsäure der Formel (II),

25 mit einem Amin der Formel (III),

$$H_2N-A-R^1$$
 (III)

in welcher

5

15

A und R<sup>1</sup> die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt, oder wenn man

b) Pyridincarbamide der allgemeinen Formel (I) mit R<sup>2</sup> in seiner Bedeutung als Wasserstoff mit aktivierten Säurederivaten der Formel (IV)

$$R^3$$
  $X$  (IV)

in welcher

R<sup>3</sup> für Alkyl oder Alkoxy steht, und

X für Halogen oder –O-CO-R<sup>3</sup> steht, wobei R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt.

- 20 10. Mittel enthaltend Streckmittel und/oder Trägerstoffe sowie gegebenenfalls oberflächenaktive Stoffe, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einen der Stoffe wie in den Ansprüchen 1 bis 8 definiert.
- Verfahren zur Bekämpfung von schädlichen Organismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen wie in den Ansprüchen 1 bis 8 bzw. Mittel wie in Anspruch 10 definiert auf schädliche Organismen und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- Verwendung von Verbindungen wie in den Ansprüchen 1 bis 8 definiert zur
   Bekämpfung von Schädlingen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Ional Application No PCT/EP 00/04870

(Continu	Rtion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<del></del>	US 5 262 384 A (HAMPRECHT GERHARD ET AL) 16 November 1993 (1993-11-16) example 1.007	1,10-13
	•	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Ional Application No PCT/EP 00/04870

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0026191	A	11-05-2000	AU 1076800 A	22-05-2000
JP 07233165	Α	05-09-1995	NONE	
US 5262384	A	16-11-1993	DE 3933802 A AT 122043 T BR 9005067 A CA 2027195 A DE 59009009 D EP 0422456 A HU 56364 A,B JP 3133982 A US 5262387 A	18-04-1991 15-05-1995 17-09-1991 11-04-1991 08-06-1995 17-04-1991 28-08-1991 07-06-1991

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

.ttonales Aktenzeichen PCT/EP 00/04870

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D213/81 C07D405/12 A01N43/40

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### **B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchlerter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07D A01N IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

stegorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	
, X	DATABASE WPI	1,9-13	
, ^,	Derwent Publications Ltd., London, GB;		
	AN 2000-365541 '31!		
	XP002149514		
	& WO OO 26191 A (IMAMURA KEIICHI ;MITOMO KOUICHI (JP); SAKANAKA OSAMU (JP);		
	TERAOKA), 11. Mai 2000 (2000-05-11)		
	* Zusammenfassung *		
P,X	-& WO 00 26191 A_11. Mai 2000 (2000-05-11)	1,9-13	
	Seite 61 -Seite 70		
4	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN	1,10-13	
4	vol. 1996, no. 01,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
	31. Januar 1996 (1996-01-31)		
	& JP 07 233165 A (SUNTORY LTD;OTHERS: 01),		
	5. September 1995 (1995-09-05)		
	* Zusammenfassung *		
	-/		
	,		

ngen sind der Fortsetzung von Feld C zu
1

X Siehe Anhang Patentfamille

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soil oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausosführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedautung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung veronsnuchung von besoniberer bedeutung; die beanspruchte Erindunkenn nicht als auf erfinderlischer Tätigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie lat

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

02/11/2000

9. Oktober 2000

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Seitner, I

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte Ionalee Aktenzeichen
PCT/EP 00/04870

	ALGUERANTI ICH ANGEGEHENE IINTERI AGEN	FC1/E1 00	
C.(Fortsetzi Kategorie*	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr, Anspruch Nr.
A	US 5 262 384 A (HAMPRECHT GERHARD ET AL) 16. November 1993 (1993-11-16) Beispiel 1.007		1,10-13

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaber - Yeröffentflichungen, die zur selben Petentfamilie gehören

Intel: onales Aktenzeichen
PCT/EP 00/04870

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0026191	Α	11-05-2000	AU 1076800 A	22-05-2000
JP 07233165	A	05-09-1995	KEINE	
US 5262384	A	16-11-1993	DE 3933802 A AT 122043 T BR 9005067 A CA 2027195 A DE 59009009 D EP 0422456 A HU 56364 A, JP 3133982 A US 5262387 A	18-04-1991 15-05-1995 17-09-1991 11-04-1991 08-06-1995 17-04-1991 28-08-1991 07-06-1991 16-11-1993